

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-225641

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.Cl.

C08G 64/20

(21)Application number : 07-328821

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.1995

(72)Inventor : KOMIYA KYOSUKE
AMINAKA MUNEAKI
KAWAKAMI YOSHIFUMI

(30)Priority

Priority number : 06314961 Priority date : 19.12.1994 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF AROMATIC POLYCARBONATE BY USING GUIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce, stably for a long time, a high-quality aromatic polycarbonate which has excellent sealing properties under a high vacuum and undergoes little discoloration in recycle use through melt polycondensation at a high polymerization rate using an apparatus which is easy to maintain.

CONSTITUTION: An aromatic polycarbonate prepolymer in which the molar ratio of terminal hydroxyl groups to terminal aryl carbonate groups is 0/100 to 50/50 (excluding 50/50) is polymerized while dropping the same along a guide from a perforated plate to obtain the aromatic polycarbonate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3200345

[Date of registration] 15.06.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-225641

(13) 公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 64/20	N P U		C 0 8 G 64/20	N P U

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平7-328821	(71) 出願人	旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月18日	(72) 発明者	小宮 敏介 岡山県倉敷市瀬田3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平6-314861	(72) 発明者	網中 宗明 岡山県倉敷市瀬田3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
(32) 優先日	平6(1994)12月18日	(72) 発明者	河上 佳史 岡山県倉敷市瀬田3丁目13番1 旭化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ガイドを有する芳香族ポリカーボネートの製法

(57) 【要約】

【課題】 溶融重合により、高真空下でのシール性に優れ、かつメンテナンスも容易な装置で、長期間安定に、リサイクル使用時に着色の少ない高品質の芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造する。

【解決手段】 末端ヒドロキシル基と末端アリアルカーボネート基のモル比が0:100から50:50(ただし、50:50は除く。)である芳香族ポリカーボネートプレポリマーを多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させる芳香族ポリカーボネートの製法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 末端ヒドロキシ基と末端アリアルカーボネート基のモル比が0：100から50：50（ただし、50：50は除く。）である芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、溶融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させる事の特徴とする芳香族ポリカーボネートの製法。

【請求項2】 末端ヒドロキシ基と末端アリアルカーボネート基のモル比が0：100から50：50（ただし、50：50は除く。）である芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、溶融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させ、落下させた重合体の一部または全部を循環させて該多孔板から再びガイドに沿わせて落下させながら重合させる事の特徴とする芳香族ポリカーボネートの製法。

【請求項3】 末端ヒドロキシ基と末端アリアルカーボネート基のモル比が0：100から50：50（ただし、50：50は除く。）である芳香族ポリカーボネートプレポリマーを連続的に供給し、溶融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させ、落下させた重合体の一部を循環させて該多孔板から再びガイドに沿わせて落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出す事の特徴とする芳香族ポリカーボネートの製法。

【請求項4】 芳香族ポリカーボネートプレポリマーの数平均分子量が300～20000の範囲である請求項1、2または3記載の芳香族ポリカーボネートの製法。

【請求項5】 多孔板からガイドに沿わせて落下させる高さが、0.3m以上である請求項1、2、3または4記載の芳香族ポリカーボネートの製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は芳香族ポリカーボネートの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、芳香族ポリカーボネートは、耐熱性、耐衝撃性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックとして、多くの分野において幅広く用いられている。この芳香族ポリカーボネートの製造方法については、従来種々の研究が行われている。その中で、有機溶媒の存在下、芳香族ジヒドロキシ化合物、例えば、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（以下、ビスフェノールAと言う。）のアルカリ水溶液とホスゲンとを反応させる界面重縮合法は公知である。この方法で用いる有機溶媒はハロゲン系有機溶媒であり、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどが用いられるが、特に塩化メチレンが主に用いられる。しかしながら、この方法では得られるポリマーから該有機溶媒を完全に除去することが難しく、残留する有機溶媒由来のハロゲンによる金型腐食や着色などが起こり、後の用途に

好ましくない影響を与える。

【0003】一方、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリアルカーボネートとから、芳香族ポリカーボネートを製造する方法としては、例えば、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートを溶融状態でエステル交換し、副生するフェノールを抜き出しながら重合する溶融重縮合法が公知である。溶融重縮合法は、界面重縮合法と異なり、溶媒を使用しないなどの利点がある一方、重合が進行すると共にポリマーの粘度が上昇し、副生するフェノールなどを効率よく系外に抜き出す事が困難になり、重合度を上げにくくなるという本質的な問題があった。

【0004】従来、芳香族ポリカーボネートを製造するため、溶融重縮合法の重合器としては、種々の重合器が知られている。攪拌機を備えた槽型の重合器を用いる方法は一般に広く知られている。しかしながら、攪拌槽型の重合器は容積効率が高く、シンプルであるという利点を有するが、小スケールでは効率的に重合を進めることができないもの。工業的規模では、上述したように重合の進行と共に副生するフェノールを効率的に系外に抜き出す事が困難となり、重合度を上げにくくなるという問題を有している。

【0005】すなわち、大スケールの攪拌槽型の重合器は、通常、蒸発面積に対する液容量の比率が小スケールの場合に比べて大きくなり、いわゆる液深が大きな状態となる。この場合、重合度を高めていくために真空度を高めていっても、攪拌槽の下部は差圧により実質上高い圧力で重合される事になり、フェノール等は効率的に抜けにくくなるのである。

【0006】この問題を解決するため、高粘度状態のポリマーからフェノール等を抜き出すための工夫が種々なされている。例えば特公昭50-19800号公報では、ベント部を有するスクリュウ型重合器が、また特公昭53-5718号公報では、薄膜蒸発型反応器、例えばスクリュウ蒸発器や遠心薄膜蒸発器等が記載されており、さらに特開平2-153923号公報では、薄膜型蒸発装置と槽型攪拌重合槽を組み合わせて用いる方法が示されている。攪拌槽型も含め、これらの重合器が共通して有する欠点は、重合器本体に回転駆動部分があり、高真空下で重合が実施される場合には、この駆動部分を完全にシールする事ができないため隙間の隙漏れの漏れ込みを防止できず、製品の着色が避けられない事であった。隙漏れの漏れ込みを防ぐ為にシール液を使用する場合に、シール液の混入が避けられず、やはり製品品質の低下は避けられなかった。また、運転当初のシール性が高い場合でも、長時間運転を続ける間にシール性は低下するなど、メンテナンス上の問題も深刻であった。

【0007】ところで、本体に回転駆動部分を有せず、多孔板から落下させながら重合させる方法は、芳香族ポリカーボネート以外の樹脂の製造法としては知られている。例えば米国特許第3110547号明細書では、ポ

リエステルを真空中へ糸条に落下させて、所望の分子量のポリエステルを製造する方法が開示されている。該明細書では、落下させた糸を再び循環させるとポリエステルの品質を低下させるため、循環させずにワンパスで重合を完了させている。しかしながら、この様な方法に関しては、多くの欠点が指摘されている。例えば特公昭48-8355号公報には、紡糸口金から真空中に紡糸しながら重合する方法に関し次の記載がある。繊維形成能が充分大きいものを供給しないと反応器中で重合中の糸条が切断し易く、重合物の品質変動が激しくなる。糸条から飛散する低分子量の重合物が口金面を汚染し、糸条が口金から真下に射出する事が困難となり、接触して切れたり集束して太い繊維状に流下して反応を妨害する。監視窓がくもり易く、監視が困難となり、そのため口金の交換時期を失し易い。なお、該公報では、ポリエステルとポリアミドの製法として、反応容器内に垂直に配置した多孔質物体に沿ってポリマーを流下させながら重合させる方法が記載されているが、芳香族ポリカーボネートについては全く記載されていない。

【0008】また、重合法ではないが重合生成物に残存するモノマーを除去する方法として、ラクタム重合生成物を多孔板から糸条に落下せしめる方法が米国特許第2719776号明細書に記載されている。しかしながら、この方法にも多くの欠点が指摘されている。例えば、特開昭53-17569号公報では、米国特許第2719776号明細書の方法について次の不都合が指摘されている。揮発分の蒸発が少ない場合は糸条物を形成させる事ができても、蒸発が多い場合は、糸条物が発泡するようになり、順調な運転は難しい。糸条物を形成させるためには比較的狭い範囲の特定の粘度を有する物質にしか適用できない。塔内に不活性ガス等を導入する場合、気流の乱れによって近隣の糸条物同士が接触集合する。なお、特開昭53-17569号公報では、これらの不都合を解決するために、縦方向に線状支持体をもうけ、これに沿わせて高粘度物を流下させる方法を、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートの様なポリエステル類、ナイロン6、ナイロン66の様なポリアミド類を対象に提案しているが、芳香族ポリカーボネートについては記載されていない。

【0009】また、特公平4-14127号公報ではポリエステルの連続重合法について、落下させながら重合を行う二つの方法、すなわち、紡糸口金から紡糸する方法、スリットから膜状にして押し出しながら重合させる方法のいずれもが重合を進行させ難い事が記載されている。また該公報には、スリット状供給口から少なくとも2本のワイヤ間に薄膜状に保持して、縦方向にワンパスで移動させることにより連続重合させる方法が提案されている。該公報においてももちろん、芳香族ポリカーボネートに関しては全く記載されていない。

【0010】以上述べたように、多孔板から落下させな

がら重合させる方法は、ポリエステルやポリアミドの製造方法としては知られているものの芳香族ポリカーボネートの製造法としては全く知られていない。また、ポリエステルやポリアミドの製造法としては、落下させながら重合する方法は、孔の閉塞等多くの欠点が指摘されていた。

【0011】ところで、近年のポリマーリサイクルの動きから、使用済みポリカーボネートは、分離回収して再利用される。この際、リサイクルの回数が増えるのに従って、ポリカーボネートは着色してくるという問題がある。従来、リサイクルしても着色しにくい芳香族ポリカーボネートの製法については全く知られていなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熔融重合法により芳香族ポリカーボネートを製造するに際し、高真空下でのシール性に優れ、かつメンテナンスも容易な装置で、長期間安定に、リサイクル使用時の着色が少ない高品質の芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造する方法を提供する事を目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を催した結果、特定の製造方法を使って重合を行う事によりその目的を達成できる事を見だし、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、(1)末端ヒドロキシル基と末端アリアルカーボネート基のモル比が0:100から50:50(ただし、50:50は除く。)である芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、熔融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させる事を特徴とする芳香族ポリカーボネートの製法、(2)末端ヒドロキシル基と末端アリアルカーボネート基のモル比が0:100から50:50(ただし、50:50は除く。)である芳香族ポリカーボネートプレポリマーを、熔融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させ、落下させた重合体の一部または全部を循環させて該多孔板から再びガイドに沿わせて落下させながら重合させる事を特徴とする芳香族ポリカーボネートの製法、(3)末端ヒドロキシル基と末端アリアルカーボネート基のモル比が0:100から50:50(ただし、50:50は除く。)である芳香族ポリカーボネートプレポリマーを連続的に供給し、熔融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させ、落下させた重合体の一部を循環させて該多孔板から再びガイドに沿わせて落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出す事を特徴とする芳香族ポリカーボネートの製法、

(4)芳香族ポリカーボネートプレポリマーの数平均分子量が300~20000の範囲である(1)、(2)または(3)記載の芳香族ポリカーボネートの製法、

(5)多孔板からガイドに沿わせて落下させる高さが、0.3m以上である(1)、(2)、(3)、または

(4) 記載の芳香族ポリカーボネートの製法、を提供するものである。

【0014】前記したように、本体に回転駆動部分を有しないタイプの重合器は、ポリカーボネート以外の樹脂を重合するための重合器としては種々知られているが、芳香族ポリカーボネートの熔融重合反応は、ポリエステルやポリアミドの熔融重合反応とは大きく異なるので、ポリアミドやポリエステルの製造のための高粘度用の重合器を芳香族ポリカーボネートの製造法に適用することは難しい。ポリアミド、ポリエステルと芳香族ポリカーボネートの大きな相違は次の通りである。第一に、熔融重合の重合器設計において重要な因子となる熔融粘度が芳香族ポリカーボネートの場合極端に高い。すなわち、ポリアミド、ポリエステルにおける重合後期の熔融粘度が重合温度条件下で通常数百から数千ポイズであり、3000ポイズを超えることはほとんどないのに対し、芳香族ポリカーボネートの重合後期の熔融粘度は数万ポイズにまで達する。第二に、ポリアミド、ポリエステル、芳香族ポリカーボネートの熔融重合はいずれも平衡反応であるが、平衡定数がそれぞれ大きく異なっている。通常、ポリアミドの平衡定数が 10^2 オーダー、ポリエステルの平衡定数が約1であるのに対し、芳香族ポリカーボネートの平衡定数は 10^{-1} オーダーであり、同じ重合反応であっても芳香族ポリカーボネートの場合平衡定数が極めて小さい。平衡定数が小さいという事は、副生成物を系外に、より効率的に抜かないと重合が進行しなくなる事を意味する。従って、芳香族ポリカーボネートの反応は、ポリエステルやポリアミドの反応よりはるかに効率的に副生成物を系外に抜き出す必要がある。熔融粘度が高い芳香族ポリカーボネートではこのことは極めて困難である。

【0015】ところが、本発明によれば、驚くべき事に従来ポリエステルやポリアミド類の結晶等落下させながら重合させる方法の問題点を全く生じさせずに、芳香族ポリカーボネートを重合できる事が明らかとなった。すなわち、糸条の切断による品質のばらつきは全くないので、高品質の芳香族ポリカーボネートが安定に製造できる。その上、低分子量の縮合物による口金の汚染も全く生じないため、糸条が真下に射出するのを阻害することもなく、口金の交換等のための運転停止をする事もない。従って、非常に長期間安定に運転する事ができる。

【0016】芳香族ポリカーボネートの反応における現象と、ポリエステルやポリアミドの反応における現象とのこれらの明かな相違の理由については明確ではない。ただし、口金の汚染が全く起こらない率については、おそらく、芳香族ポリカーボネートの反応においては副生成するフェノール類により低分子量の縮合物が効率的に洗浄され、水や、エチレングリコール等を副生成するポリアミドやポリエステルの反応とは根本的に異なるためではないかと推察されるが、かかる効果はポリエステルやポ

リアミドの重合反応からは全く予見され得ないものであった。

【0017】更に驚くべき事には、本発明における重合方法で製造された芳香族ポリカーボネートは、リサイクルして同一のポリマーを複数回成形しても着色しにくいという事実が明らかとなった。この理由については明らかではないが、本発明の場合、重合中漏れ込む酸素が極めて少ないこと、重合中に攪拌による高シェアーがかからないこと、塩素化合物を含まないこと等が理由として推定される。

【0018】つまり、本発明の、特定の末端基組成の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用い、多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させる方法によれば、重合器の気相部に回転駆動部を持つ必要がなく、高真空下でのシール性に優れており、メンテナンスも容易であり、しかもリサイクル使用しても無色透明な高品質な芳香族ポリカーボネートを製造できるのである。

【0019】以下に本発明について詳細に説明する。本発明の芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、通常、下記化1に示す繰り返し単位からなっている。

【0020】

【化1】



【0021】(式中、Arは2価の芳香族基を表す。)その末端基は芳香族基に直結したヒドロキシル基(---OH)または、下記化2に示すアリアルカーボネート基からなっている。

【0022】

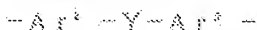
【化2】



【0023】(式中、Ar'は1価の芳香族基を表す。)

本発明の芳香族ポリカーボネートプレポリマーにおいて、ArおよびAr'は単一種類のものからなるものであっても良いし、2種類以上のものからなるものであっても良い。ヒドロキシル基とアリアルカーボネート基のモル比は0:100から50:50(ただし、50:50は除く。)の範囲である。末端ヒドロキシル基の割合がこの範囲より大きくなると、得られる芳香族ポリカーボネートはリサイクル使用時に着色しやすくなる。

【0024】また、後述するようにヒドロキシル基とアリアルカーボネート基以外の基として、例えばエチルカーボネート基を含む場合には、上述の比のヒドロキシル基をヒドロキシル基とエチルカーボネート基の和に置き換える。芳香族基Arは、好ましくは例えば、次式で表されるものである。



(式中、Ar'およびAr'は、各々独立にそれぞれ炭

炭素数5~70を有する2価の炭素環式または複素環式芳香族基を表し、Yは炭素数1~30を有する2価のアルカン基を表す。）

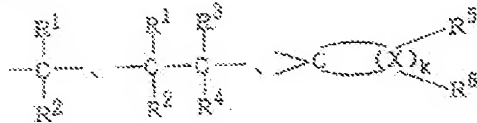
2価の芳香族基Ar¹、Ar²において、1つ以上の水素原子が、反応に悪影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。

【0025】複素環式芳香族基の好ましい具体例としては、1ないし複数の環形成酸素原子または硫黄原子または窒素原子を有する芳香族基を挙げる事ができる。2価の芳香族基Ar¹、Ar²は、例えば、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のビフェニレン、置換または非置換のピリジレンなどの基を表す。ここでの置換基は前述のとおりである。

【0026】2価のアルカン基Yは、例えば、下記化3で示される有機基である。

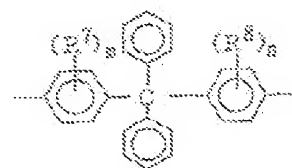
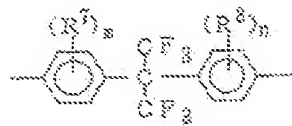
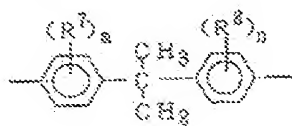
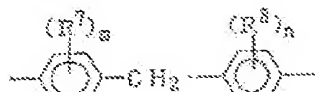
【0027】

【化3】



20

*

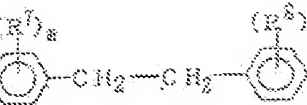
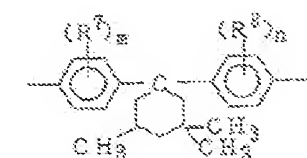
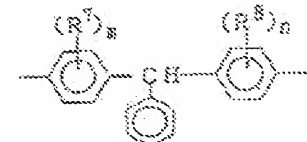
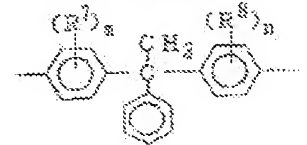
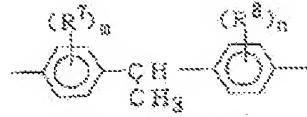


*【0028】(式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶は、各々独立に水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、環構成炭素数5~10のシクロアルキル基、環構成炭素数5~10の炭素環式芳香族基、炭素数6~10の炭素環式アラルキル基を表す。kは3~11の整数を表し、R⁷およびR⁸は、各Xについて側々に選択され、お互いに独立に、水素または炭素数1~6のアルキル基を表し、Xは炭素を表す。また、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶において、一つ以上の水素原子が反応に悪影響を及ぼさない範囲で他の置換基、例えばハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基等によって置換されたものであっても良い。)

このような2価の芳香族基Arとしては、例えば、下記化4で示されるものが挙げられる。

【0029】

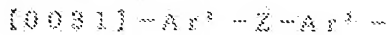
【化4】



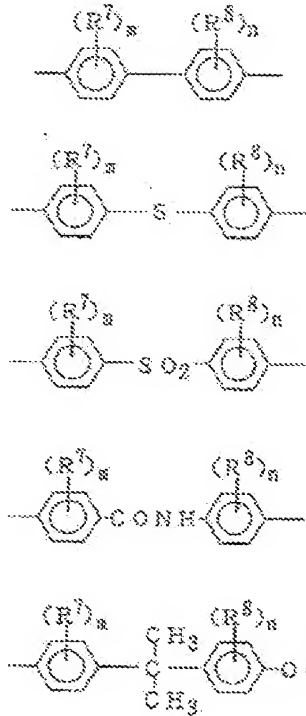
【0030】(式中、R¹、R²は、各々独立に水素原 20 子、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素

数1~10のアルコキシ基、環構成炭素数5~10のシクロアルキル基またはフェニル基であって、mおよびnは1~4の整数で、mが2~4の場合には各R⁷はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、nが2~4の場合には各R⁸はそれぞれ同一でも異なるものであってもよい。

さらに、2個の芳香族基Arは、次式で示されるものであっても良い。



*

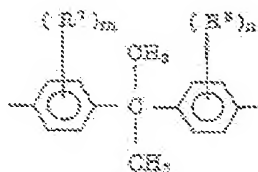


【0033】(式中、R⁷、R⁸、mおよびnは、前述のとおりである。)

さらに、2個の芳香族基Arの具体例としては、置換または非置換のフェニレン、置換または非置換のナフチレン、置換または非置換のピリジレン等が挙げられる。こ
こでの置換基は前述のとおりである。本発明の芳香族ポリカーボネートプレポリマーにおいて特に好ましいのは、ビスフェノールA及び置換ビスフェノールAの残基である下記化9で示される基がAr全体の85~100
40モル％含んでいる場合である。

【0034】

【化9】



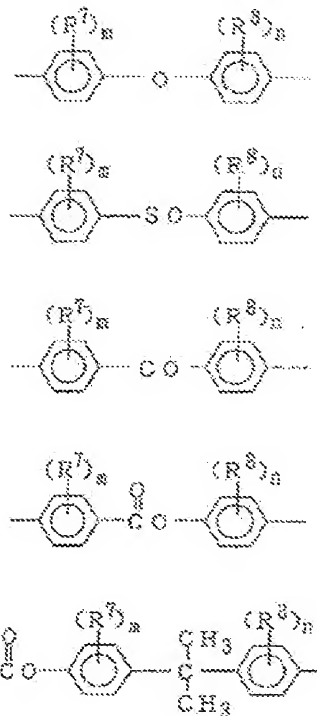
【0035】(式中、R⁷、R⁸、mおよびnは、前述 50

* (式中、Ar⁷、Ar⁸は前述の通りで、Zは単結合、または-O-、-CO-、-S-、-SO-、-、-SO-、-COO-、-CON(R⁹)-などの2個の基を表す。ただし、R⁹は前述のとおりである。)

このような2個の芳香族基としては、例えば、下記化5で示されるものが挙げられる。

【0032】

【化5】



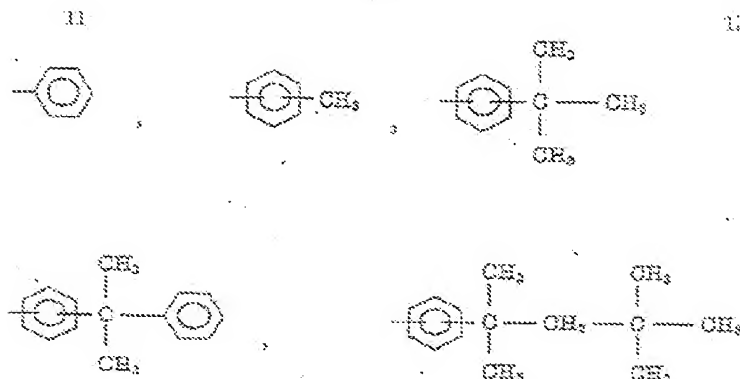
のとおりである。)

なお、本発明のプレポリマーは、Ar全体に対して約0、01~3モル％の範囲内で、3個の芳香族基を含んでいても良い。また、前記アリアルカーボネート基におけるAr⁷は、1個の炭素環式または複素環式芳香族基を表すが、このAr⁷において、1つ以上の水素原子が、反応に影響を及ぼさない他の置換基、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアルコキシ基、フェニル基、フェノキシ基、ビニル基、シアノ基、エステル基、アミド基、ニトロ基などによって置換されたものであっても良い。

【0036】1個の芳香族基Ar⁷の代表例としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ピリジル基を挙げる事ができる。これらは、上述の1個以上の置換基で置換されたものでも良い。好ましいAr⁷としては、例えば、下記化7などが挙げられる。

【0037】

【化7】



【0038】本発明で用いられる芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、数平均分子量が通常300～20000のものである。本発明の芳香族ポリカーボネートプレポリマーの合成法としては特に限定されるものではない。このような製造方法としては、例えば次のような方法が挙げられる。

① 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとのエステル交換法を用いる方法。

② 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとをモル比(1:2; 1~2:1の範囲)で反応させて、末端基が主としてヒドロキシル基からなる芳香族ポリカーボネートオリゴマーをあらかじめ製造しておき、該オリゴマーとジアリールカーボネートとのエステル交換法を用いる方法。

③ 芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリールカーボネートとをモル比(1:1; 2~1:2の範囲)で反応させて、末端基が主としてアリールカーボネート基からなる芳香族ポリカーボネートオリゴマーをあらかじめ製造しておき、該オリゴマーと芳香族ジヒドロキシ化合物との

エステル交換法を用いる方法。

④ 分子量調節剤の存在下に、芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとの界面縮合法を用いる方法。

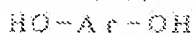
⑤ 前記界面縮合法において、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、過剰量のホスゲン及び芳香族モノジヒドロキシ化合物(分子量調節剤)とを反応させて得られる、末端基が主としてアリールカーボネート基からなる芳香族ポリカーボネートオリゴマーをあらかじめ製造しておき、該オリゴマーと芳香族ジヒドロキシ化合物との

エステル交換法を用いる方法。

【0039】①、②、③のエステル交換法の際、別途分子量調節剤を存在させる事も可能である。前記①、②、③の方法によって、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造した場合には、これらのプレポリマー中には、実質的に塩素化合物を含まないようにすることは容易であり、このようなプレポリマーから得られた芳香族ポリカーボネートは、実質的に塩素化合物を含まない高品質なものとなる。また、前記④、⑤の方法のように、ホスゲン等を使用した場合であっても、本発明に使用する芳香族ポリカーボネートプレポリマーや芳香族ポリカー

ボネートオリゴマーが、比較的低分子量の時は、塩素化合物を分解除去するのは容易であるので、これらのプレポリマーやオリゴマー中には塩素化合物を実質的に含まない高純度のものにすることができる。従って、これらの方法を用いても、得られる芳香族ポリカーボネートは、実質的に塩素化合物を含まない高品質なものとなることができる。このことは、本発明の製造方法による芳香族ポリカーボネートが、リサイクル使用時に着色しにくい理由の一つであると推定される。

【0040】なお、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの原料として用いられる芳香族ジヒドロキシ化合物とは、次式で表されるものである。

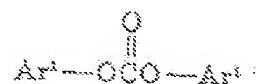


(式中、Arは前記の通りである。)

また、ジアリールカーボネートとは、下記化8で表されるものである。

【0041】

【化8】

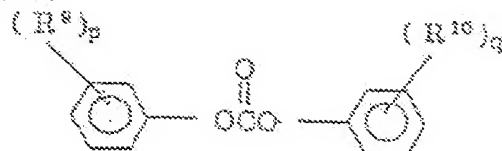


【0042】(式中、Ar¹は前記の通りである。)

ジアリールカーボネートの代表的な例としては、下記化9で表される置換又は非置換のジフェニルカーボネートを挙げるることができる。

【0043】

【化9】



【0044】(式中のR⁹及びR¹⁰は、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10を有するアルキル基、炭素数1~10を有するアルコキシ基、環形成炭素数5~10のシクロアルキル基又はフェニル基を示し、p及びqは1~5の整数で、pが2以上の場合には各R⁹はそれぞれ異なるものであってもよいし、qが2以上

の場合には各R¹はそれぞれ異なるものであってもよい。）

このジフェニルカーボネート類の中でも、ジフェニルカーボネートや、ジトリルカーボネート、ジニソープチルフェニルカーボネートのような低級アルキル置換ジフェニルカーボネートなどの対称型ジアリールカーボネートが好ましいが、特に最も簡単な構造のジアリールカーボネートであるジフェニルカーボネートが好適である。

【0045】これらのジアリールカーボネート類は単独で用いても良いし、2種以上を組合せて用いても良いが、2種以上を用いると反応系が複雑になりあまり利点がないので、対称型のジアリールカーボネート1種を用いるのが良い。なお、エステル交換法及び界面重縮合法において用いられる分子触媒剤としては、次式で表される芳香族モノヒドロキシ化合物等が挙げられる。

【0046】 Ar^1-OH

（Ar¹は前記の通りである。）

好ましい芳香族モノヒドロキシ化合物としては、例えばフェノール、*o*-, *m*-, *p*-クレゾール、2-, 3-キシレノール、*p*-ニソープチルフェノール、*p*-オクタチルフェノール（オクタチル基は各種）などを用いることができる。

【0047】また、これらの芳香族モノヒドロキシ化合物とともに、ほかの分子触媒剤、例えばメタノール、エタノールなどの一価アルコール類；メチルクロロホーメイト、シクロヘキシルクロロホーメイトなどのハロホーメイト類；メチルメルカプタン、エチルメルカプタンなどの一価チオール類；メチルクロロチオホーメイト、エチルクロロチオホーメイトなどの一価ハロチオホーメイト類；酢酸、プロピオン酸、安息香酸、酢酸ナトリウム、無水酢酸、アセチルクロリド、プロピオニルクロリドなどのモノカルボン酸やその誘導体などを併用することも有効である。さらに、芳香族ジヒドロキシ化合物に対して、5モル%以下の二塩基酸やその反応性誘導体を添加し、反応させることも有効である。

【0048】該二塩基酸やその反応性誘導体は、脂肪族、芳香族、脂環式のいずれのものであってもよく、具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタリン-1, 5-ジカルボン酸、ジフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、シス-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、シェウ酸、コハク酸、セバシン酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸などの二塩基酸や、これらの二塩基酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩、酸ハライド、アリールエステルなどを挙げることができる。

【0049】本発明の方法で得られる芳香族ポリカーボネートの数平均分子量は、通常800~100000の範囲である。本発明では、末端ヒドロキシル末端基と末端アリールカーボネート基のモル比が0:100から50:50（ただし、50:50は除く。）である芳香族

ポリカーボネートプレポリマーを、熔融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを製造する。

【0050】本発明における多孔板において孔の形状に特に制限はなく、通常、円状、長円状、三角形状、スリット状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。孔の断面積は、通常0.01~100cm²であり、好ましくは0.05~10cm²であり、特に好ましくは0.1~5cm²の範囲である。孔と孔との間隔は、孔の中心と中心の間隔で通常1~500mmであり、好ましくは5~100mmである。

【0051】本発明においてガイドとは、断面の外周の平均長さに対する該断面と垂直方向の長さの比率が非常に大きい材料を表すものである。該比率に特に制限はないが、通常10~1000000の範囲であり、好ましくは50~1000000の範囲である。断面の形状に特に制限はなく、通常、円状、長円状、三角形状、四角形状、多角形状、星形状などの形状から選ばれる。断面の形状は長さ方向に同一であっても良いし異なってもかまわない。また、ガイドは中空状のものであっても良い。ガイドは、針金状等の単一のものであっても良いが、張り合わせる等の方法によって複数組み合わせたものであってもかまわない。ガイドの表面は平滑であっても凹凸があるものであっても良く、部分的に突起等を有するものであってもかまわない。ガイドの材質に特に制限はないが、通常、ステンレススチール製、カーボンスチール製、ハステロイ製、ニッケル製、チタン製、クロム製、及びその他の合金製の金属や、耐熱性の高いポリマー材料等の中から選ばれる。また、ワイヤの表面は、メッキ、ライニング、不動態処理、酸洗浄、フェノール洗浄等必要に応じて種々の処理がなされてもかまわない。

【0052】ガイドは、多孔板の孔に直接接触していても良いし、孔から離れていても良い。好ましい具体例としては、多孔板の各孔の中心部付近に各ガイドが貫通して接続しているもの、多孔板の各孔の外周部分にガイドが接続しているもの等が挙げられる。ガイドの下端は、重合槽のボトム液面に接していても良いし、離れていても構わない。

【0053】この多孔板を通じて芳香族ポリカーボネートプレポリマーの熔融物をガイドに沿わせて落下させる方法としては、液ヘッドまたは自重で落下させる方法、またはポンプ等を使って加圧にすることにより、多孔板から該プレポリマー熔融物を押し出す方法等が挙げられる。孔の数に特に制限はなく、反応温度や圧力などの条件、融媒の量、重合させる分子量の範囲等によっても異なるが、通常ポリマーを例えば100kg/hr製造する際、10~10⁶個の孔が必要である。

【0054】孔を通過した後、ガイドに沿わせて落下させる高さは、好ましくは0.3~50mであり、さらに

好ましくは、0.5～2.0mである。孔を通過させる流量は、芳香族ポリカーボネートの分子量によっても異なるが通常、孔1個当たり、 $10^{-4} \sim 10^{-1}$ リットル/h r、好ましくは $10^{-4} \sim 10^{-1}$ リットル/h r、特に好ましくは、0.1～5.0リットル/h rの範囲である。

【0055】ガイドに沿わせて落下させるのに要する時間に特に制限はないが、通常0.01秒～10時間の範囲である。本発明において、ガイドに沿わせて落下させた後の重合物は、そのまま液溜部に落下させてもよく、また巻き取り器等で強制的に液溜部に取り込んでも良い。さらに、ガイドに沿わせて落下させた後の重合物はそのまま抜き出されても構わないが、循環させて、再びガイドに沿わせて落下させながら重合させるのも好ましい方法である。この場合、ガイドに沿わせて落下させた後の液溜部や循環ライン等で重縮合反応に必要な反応時間に応じて滞留時間を長くすることができる。また、ガイドに沿わせて落下させながら循環を行うことにより単位時間に形成し得る新規な液表面積が大きく取れるため、所望の分子量まで充分重合を進行させる事が容易となる。

【0056】本発明の好ましい態様として、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを連続的に供給し、溶融状態で多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させ、落下させた重合体の一部は循環させて再びガイドに沿わせて落下させながら重合させ、芳香族ポリカーボネートを連続的に抜き出す方法が挙げられる。この際、多孔板が低融合物等で汚染されず長期間安定に運転できる事が本発明の大きな利点の一つである。

【0057】本発明において、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを反応させて芳香族ポリカーボネートを製造するに当たり、反応の温度は、通常50～350℃、好ましくは100～290℃の温度の範囲で選ばれる。反応の進行にともなう、芳香族モノヒドロキシ化合物が生成してくるが、これを反応系外へ除去する事によって反応速度が高められる。従って、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素や低級炭化水素ガスなど反応に影響を及ぼさない不活性なガスを導入して、生成してくる該芳香族モノヒドロキシ化合物をこれらのガスに同伴させて除去する方法や、減圧下に反応を行う方法などが好ましく用いられる。好ましい反応圧力は、製造する芳香族ポリカーボネートの分子量によっても異なり、数平均分子量が1000以下の範囲では、50mmHg～常圧の範囲が好ましく、数平均分子量が1000～2000の範囲では、3mmHg～80mmHgの範囲が好ましく、数平均分子量が2000以上の範囲では、2.0mmHg以下、特に1.0mmHg以下が好ましい。

【0058】特に好ましい方法は、減圧下で、かつ前述した不活性ガスを導入しながら反応を行う方法である。この方法により、気流の乱れによって近隣の糸条同士が接触集合する等の不都合もなく、効率的に重合度を高

める事ができるのである。溶融重縮合反応は、触媒を加えずに実施する事ができるが、重合速度を高めるため、必要に応じて触媒の存在下で行われる。重合触媒としては、この分野で用いられているものであれば特に制限はないが、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物類；水素化アルミニウムリチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラメチルアンモニウムなどのホウ素やアルミニウムの水素化物のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、第四級アンモニウム塩類；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水素化合物類；リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カルシウムメトキシドなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシド類；リチウムフェノキシド、ナトリウムフェノキシド、マグネシウムフェノキシド、 $LiO-Ar-O Li$ 、 $NaO-Ar-ONa$ （Arはアリール基）などのアルカリ金属及びアルカリ土類金属のアリーロキシド類；酢酸リチウム、酢酸カルシウム、安息香酸ナトリウムなどのアルカリ金属及びアルカリ土類金属の有機酸塩類；酸化亜鉛、酢酸亜鉛、亜鉛フェノキシドなどの亜鉛化合物類；酸化ホウ素、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリフェニル、 $(R^1 R^2 R^3 R^4)Nb(R^5 R^6 R^7 R^8)$ または $(R^1 R^2 R^3 R^4)Pr(R^5 R^6 R^7 R^8)$ で表されるアンモニウムボレート類またはホスホニウムボレート類（ R^1, R^2, R^3, R^4 は前記化3の説明通り）などのホウ素の化合物類；酸化ケイ素、ケイ酸ナトリウム、テトラアルキルケイ素、テトラアリールケイ素、ジフェニルエチルエトキシケイ素などのケイ素の化合物類；酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムエトキシド、ゲルマニウムフェノキシドなどのゲルマニウムの化合物類；酸化スズ、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズカルボキシレート、酢酸スズ、エチルスズトリブトキシドなどのアルコキシ基またはアリーロキシ基と結合したスズ化合物、有機スズ化合物などのスズの化合物類；酸化鉛、酢酸鉛、炭酸鉛、塩基性炭酸塩、鉛及び有機鉛のアルコキシドまたはアリーロキシドなどの鉛の化合物；第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級アルツニウム塩などのオニウム化合物類；酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどのアンチモンの化合物類；酢酸マンガン、炭酸マンガン、ホウ酸マンガンなどのマンガンの化合物類；酸化チタン、チタンのアルコキシドまたはアリーロキシドなどのチタンの化合物類；酢酸ジルコニウム、酸化ジルコニウム、ジルコニウムのアルコキシド又はアリーロキシド、ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウムの化合物類などの触媒を用いる事ができる。

【0059】触媒を用いる場合、これらの触媒は1種だけ用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても

良い。また、これらの触媒の使用量は、原料の芳香族ジヒドロキシン化合物に対して、通常 10^{-3} ～1重量%、好ましくは 10^{-3} ～ 10^{-2} 重量%の範囲で選ばれる。本発明で用いる好ましい重合器の一例を、図に基づき説明する。

【0060】図1及び図2は、本発明の方法を達成する重合器の具体例である。図1では、芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、原料供給口1より供給され、多孔板3を通過して重合器内部に導入されガイド4に沿って落下する。重合器内部は、所定の圧力にコントロールされており、重合体から留出した芳香族モノヒドロキシン化合物などや、必要に応じてガス供給口5より導入される窒素等の不活性ガスなどはベント口6より排出される。重合体は、排出ポンプ8により排出口9から排出される。重合器本体10などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

【0061】また、図2では、芳香族ポリカーボネートプレポリマーは、原料供給口1より循環ライン2に供給され、多孔板3を通過して重合器内部に導入されガイド4に沿って落下する。重合器内部は、所定の圧力にコントロールされており、重合体から留出した芳香族モノヒドロキシン化合物などや、必要に応じてガス供給口5より導入される窒素等の不活性ガスなどはベント口6より排出される。重合器ボトムに達した重合体は循環ポンプ7を備えた循環ライン2を通じて、多孔板3から再び重合器内部に供給される。所定の分子量に達した重合体は、排出ポンプ8により排出口9から排出される。重合器本体10や循環ライン2などはヒーター又はジャケットにより加熱され、かつ保温されている。

【0062】図2の重合器をバッチ式に用いる場合には、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを原料供給口1から全て供給した後重合を行い、所定の重合度に達した後排出口9より抜き出される。連続式に用いる場合には、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを原料供給口1から連続的に供給し、重合器内の重合体量を一定に保つようにコントロールしながら所定の分子量に達したポリマーを排出口9より連続的に抜き出す。

【0063】本発明の方法に用いる重合器は、重合器ボトムに攪拌器などを備えることも可能であるが特に必要ではない。従って、重合器本体での回転駆動部をなくすることが可能であり、高真空下でも良好にシールされた条件で重合させる事が可能である。循環ラインに備えられた循環ポンプの回転駆動部のシール性は、液ヘッドがあるため重合器本体に回転駆動部がある場合に比べ良好である。

【0064】濡れ壁式重合器のように、管の内壁をポリマーを落下させながら重合させる場合は、ポリカーボネートのような高粘度ポリマーの重合においては膜厚が厚くなり、芳香族モノヒドロキシン化合物等を蒸発させる面積が管の内表面積より小さくなるという不利を生ずる

が、ガイドに沿わせて落下させながら重合する方法の場合は、膜厚が厚くなると共に蒸発面積は通常ガイドの表面積より大きくなるため、重合速度を高める上で有利である。このことも本発明の特徴である。

【0065】本発明の方法は、重合器1基で行う事も可能であるが、2基以上で行ってもかまわない。また、1基の重合基を縦型または横型に仕切って、多段の重合器とする事も可能である。本発明において、芳香族ポリカーボネートプレポリマーから芳香族ポリカーボネートまで分子量を高めていく工程を、全て多孔板からガイドに沿わせて落下させながら重合させる方法で行う事も可能であるが、他の重合方法と組み合わせて行う事も可能である。例えば、ガイドに沿わせて落下させながら重合させる方式と、攪拌槽型重合器、薄膜式重合器、スクリーン型重合器、横型攪拌重合器等を使って重合させる方法や、自由に落下させながら重合させる方法等を組み合わせて芳香族ポリカーボネートを製造することも可能である。

【0066】本発明の方法を達成する重合器の材質に特に制限はなく、通常ステンレススチールやニッケル、ガラスライニング等から選ばれる。重合器内側面にスケールが付着するのを防止するため、循環するポリマーの一部で重合器内壁面に濡れ壁を形成させるのも本発明の好ましい実施態様の一つである。

【0067】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げて説明する。なお、分子量は、ゲルパーミューションクロマトグラフィー（GPC）で測定した数平均分子量（以下、 M_n と略す。）である。プレポリマー中の末端基の割合は、高速液体クロマトグラフィーによる分析またはNMRによる分析で求めた。カラーは、CIELAB法により試験片厚み3、2mmで測定し、黄色度をb*値で示した。

【0068】

【実施例1】

（1）芳香族ポリカーボネートプレポリマーの製造
ビスフェノールA 5.2kgとジフェニルカーボネート 5.3、6kgを、ガス導入口、ガス排出口を備えたガラスライニング製の200リットル重合器に仕込み、180℃まで昇温して溶解し、減圧下で脱気した後、3時間かけて230℃に昇温した。昇温中はN₂を流し、留出フェノールを系外に除去した。その後、N₂フローを停止し、段階的に減圧し、2時間後に1mmHg圧に到達するようにした。この間副生してくるフェノール及びジフェニルカーボネートは系外へ連続的に除去した。さらに、1mmHg圧の減圧下で2時間反応させて、数平均分子量が4000、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比が3.3/8.7の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。

（2）芳香族ポリカーボネートの製造

図1に示すような重合器を用いて反応を行った。この重合器は、孔径7.5mmの孔を50個有する多孔板を備えており、各孔には1mm径のSUS316L製ワイヤ状ガイドが孔を貫通して設置されている。ガイドに沿わせて落下させる高さは4mである。この重合器に、

(1)で製造した芳香族ポリカーボネートプレポリマーを5リットル/hで供給しながら、反応温度238℃、反応圧力1.0mmHg、窒素ガス流量1リットル/hの条件で、反応を行った。その結果、Mn4900の無色透明な芳香族ポリカーボネート(b'値 3.1)が得られた。この製造直後の芳香族ポリカーボネートを用いて、5回繰り返して310℃で射出成形した結果、b'値 3.4であった。

【0069】

【実施例2】図2に示すような重合器を用いて反応を行った。この重合器は、孔径7.5mmの孔を50個有する多孔板を備えており、各孔には1mm径のSUS316L製ワイヤ状ガイドが孔を貫通して設置されている。ガイドに沿わせて落下させる高さは4mである。この重合器に、実施例1で製造したのと同様の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを15リットル仕込み、反応温度250℃、反応圧力0.9mmHg、循環流量25リットル/h、窒素ガス流量1リットル/hの条件で3時間バッチ反応を行った。その結果、Mn9600の無色透明な芳香族ポリカーボネート(b'値 3.3)が得られた。この芳香族ポリカーボネートを射出成形して作製した試験片の耐熱エージングテストを行った結果、120℃、500時間後のb'値は3.6であり、顕著な着色は認められなかった。製造直後の芳香族ポリカーボネートを用いて、5回繰り返して310℃で射出成形した結果、b'値 3.7であった。

【0070】

【実施例3】実施例2と同一の装置を用いて、実施例1で製造したのと同様の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを15リットルあらかじめ仕込み、この仕込んだのと同様の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを4リットル/hで供給し、液レベルを一定に保ちながら、反応温度257℃、反応圧力0.8mmHg、循環流量30リットル/h、窒素ガス流量1リットル/hの条件で、500時間連続で重合反応を行った。結果をまとめて表1に示す。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。また、500時間後に得られた芳香族ポリカーボネートを射出成形して作製した試験片の耐熱エージングテストを行った結果、120℃、500時間後のb'値は3.6であり、顕著な着色は認められなかった。製造直後の芳香族ポリカーボネートを用いて、5回繰り返して310℃で射出成形した結果、b'値 3.7であった。

【0071】

【実施例4〜7】実施例3と同様な方法で、重合条件を

種々変化させて重合を行った。結果をまとめて、表1に示す。いずれも、重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。

【0072】

【実施例8〜12】ガイドに沿わせて落下させる高さを0.2m、0.3m、1m、2m、8mに替えた以外は実施例2と全く同様の装置を用いて、実施例5と全く同一の条件で500時間連続で重合反応を行った。結果を表2に示す。いずれの場合も重合終了後、多孔板への低重合物の付着は全く見られなかった。

【0073】

【実施例13】多孔板が孔径4.4mmの孔を110個有しており、各孔を貫通して設置されたガイドが、径2mmのSUS316L製ワイヤである以外は、実施例2と全く同様の装置を用いて、実施例5と全く同一の条件で重合反応を行った。100時間後、200時間後、300時間後、400時間後及び500時間後に、重合器から連続的に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり(b'値 3.4)、Mnはそれぞれ15000、15000、15100、15000、15100で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。また、それぞれ製造直後の芳香族ポリカーボネートを用いて、5回繰り返して310℃で射出成形した結果、b'値 3.8であった。

【0074】

【実施例14】多孔板が幅4mm長さ10mmの長方形型の孔を50個有しており、各孔を貫通して接続されたガイドが、幅8mm、厚さ1mmのSUS316L製平板である以外は、実施例2と全く同様の装置を用いて、実施例5と全く同一の条件で重合反応を行った。100時間後、200時間後、300時間後、400時間後及び500時間後に、重合器から連続的に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートはいずれも無色透明であり(b'値 3.3)、Mnはそれぞれ12400、12500、12500、12400、12500で安定であった。重合終了後、多孔板への低重合物等の付着は全く見られなかった。製造直後の芳香族ポリカーボネートを用いて、5回繰り返して310℃で射出成形した結果、b'値 3.8であった。

【0075】

【実施例15】

(1)芳香族ポリカーボネートプレポリマーの製造
ビスフェノールA52kgとジフェニルカーボネート53.6kgを、ガス導入口、ガス排出口を備えたガラスライニング製の200リットル重合器に仕込み、180℃でまで昇温して熔融し、減圧下で脱気した後、3時間かけて230℃に昇温した。昇温中はN₂を流し、留出フェノールを系外に除去した。その後、N₂フローを停止し、段階的に減圧し、1時間後に4.0mmHg圧に到達

するようにした。この間副生してくるフェノール及びジフェニルカーボネートは系外へ連続的に除去した。さらに、40 mmHg圧の減圧下で1時間反応させて、数平均分子量が1200、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比が4.5/5.5の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。

(2) 芳香族ポリカーボネートの製造

本実施例の(1)で製造した芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いる以外は、実施例5と全く同様にして重合反応を行った結果、500時間後に重合器から抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートは無色透明であり(b'値 3.3)、Mnは8900であった。また、この芳香族ポリカーボネートを射出成形して作製した試験片の耐熱エージングテストを行った結果、120℃、500時間後のb'値は3.6であり、顕著な着色は認められなかった。また、製造直後の芳香族ポリカーボネートを用いて、5回繰り返し310℃で射出成形した結果、b'値 3.7であった。

【0076】

【実施例16】ビスフェノールAのビスフェノール炭酸エステル(分子量488)を芳香族ポリカーボネートオリゴマーとして使用し、循環流量を200リットル/hとする以外は、実施例8と全く同様にして重合反応を行った結果、500時間後に重合器から抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートは無色透明であり(b'値 3.3)、Mnは5900であった。また、この芳香族ポリカーボネートを射出成形して作製した試験片の耐熱エージングテストを行った結果、120℃、500時間後のb'値は3.6であり、顕著な着色は認められなかった。製造直後の芳香族ポリカーボネートを用いて、5回繰り返し310℃で射出成形した結果、b'値 3.7であった。

【0077】

【実施例17】

(1) 芳香族ポリカーボネートプレポリマーの製造

水酸化ナトリウム64.8 kgを水800 kgに溶解した水溶液、ビスフェノールA 137 kg、塩化メチレン400リットル、及びフェノール1.7 kgを混合して乳濁状とし、これに10~20℃でかき混ぜながらホスゲン58.5 kgを徐々に1時間をかけて吹き込んで反応させた。その後、この反応液に、トリエチルアミン0.12 kgを加え1時間攪拌した。分液して得られるプレポリマーの塩化メチレン溶液に、水酸化ナトリウム溶液を加え、残存するクロロホルムを分解してフェノール基に変換した。その後、リン酸で中和し、十分水洗した。次に、プレポリマーの塩化メチレン溶液中の塩化メチレンを溜去し、さらに真空乾燥機で一晩乾燥して、数平均分子量2400、末端ヒドロキシル基と末端フェニルカーボネート基とのモル比が4.5/6.5の芳香族ポリカーボネートプレポリマーを得た。また、この

プレポリマーの塩素分析(電位差滴定法及び原子吸光法)を行ったが、塩素化合物は検出できなかった。

(2) 芳香族ポリカーボネートの製造

本実施例(1)で製造した芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いる以外は、実施例7と全く同様にして重合反応を行った結果、500時間後に重合器から抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートは無色透明であり(b'値 3.4)、Mnは8000であった。また、この芳香族ポリカーボネートを射出成形して作製した試験片の耐熱エージングテストを行った結果、120℃、500時間後のb'値は3.6であり、顕著な着色は認められなかった。また、製造直後の芳香族ポリカーボネートを用いて、5回繰り返し310℃で射出成形した結果、b'値 3.7であった。

【0078】

【比較例1】多孔板型重合器の代わりに、横型二軸撹拌型重合器を用いて実施例7と全く同様に芳香族ポリカーボネートを製造した。但し、横型二軸撹拌型重合器は、内容積は30リットル、L/D=6で、回転直径140 mmの二軸の撹拌羽根を有しており、反応温度250℃、反応圧力0.3 mmHg、内容量10リットル、芳香族ポリカーボネートプレポリマーの供給流量は2リットル/hの条件とした。この運転条件で500時間連続で重合反応を行った結果、100時間後、200時間後、300時間後、400時間後及び500時間後に、重合器から連続に抜き出して得られた芳香族ポリカーボネートのb'値はそれぞれ3.6、3.6、3.7、3.7、3.9であり、Mnはそれぞれ8600、8600、8600、8400、8500であった。このときの分子量上昇速度は、実施例7の約1/2であった。また、それぞれ製造直後の芳香族ポリカーボネートを用いて、5回繰り返し310℃で射出成形した結果、b'値 5.7、5.7、5.8、5.8、5.9であった。

【0079】

【実施例18】ビスフェノールAのかわりに1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン70 kgを用いる以外は、実施例1と全く同様に芳香族ポリカーボネートプレポリマーを製造した。得られた芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用いて、実施例8と全く同様に重合反応を行ったところ、同様の条件で反応を行ったところ、Mn 11600の無色透明な芳香族ポリカーボネート(b'値 3.3)が得られた。また、製造直後の芳香族ポリカーボネートを用いて、5回繰り返し310℃で射出成形した結果、b'値 3.7であった。

【0080】

【実施例19~22】ビスフェノールAとジフェニルカーボネートと、種々の芳香族ジヒドロキシ化合物より製造した、芳香族ポリカーボネートプレポリマーを用い

て、実施例8と全く同様に重合反応を行った。結果をま * 【0081】

とめて表3に示す。 * 【表1】

			実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
仕込みモノマー量 [g]			15	30	20	20	10
供給モノマー流量 [g/hr]			4	9	3	3	2
反 応 温 度 [°C]			257	270	265	262	250
反 応 圧 力 [mmHg]			0.6	0.5	0.3	0.3	0.3
窒素ガス流量 [g/hr]			1	1	2	2	0
循環量 [g/hr]			30	40	10	0	60
実 施 例	100hr	Mn	10500	11100	12300	12300	11900
		b* 値	3.3	3.3	3.4	3.4	3.5
		5回リサイクル後b*値	3.7	3.7	3.8	3.8	3.8
	200hr	Mn	10400	11300	12200	12200	12000
		b* 値	3.3	3.3	3.4	3.3	3.3
		5回リサイクル後b*値	3.7	3.7	3.9	3.8	3.8
	300hr	Mn	10400	11200	12400	12200	12000
		b* 値	3.3	3.3	3.4	3.4	3.2
		5回リサイクル後b*値	3.7	3.7	3.8	3.8	3.8
	400hr	Mn	10500	11100	12300	12300	11900
		b* 値	3.3	3.3	3.3	3.4	3.2
		5回リサイクル後b*値	3.7	3.7	3.8	3.7	3.7
	500hr	Mn	10500	11200	12400	12300	12000
		b* 値	3.3	3.3	3.4	3.3	3.3
		5回リサイクル後b*値	3.7	3.7	3.9	3.8	3.7

【0082】

※ ※ 【表2】

実施例	自由に落 下させる 高さ(m)	芳香族ポリカーボネート(1000hr後)		
		Mn	b* 値	5回リサイクル後b*値
8	0.2	7100	3.3	3.7
9	0.5	10500	3.3	3.7
10	1	11900	3.3	3.7
11	2	12100	3.3	3.7
12	8	12900	3.3	3.7

【0083】

【表3】

実施例	芳香族ポリカーボネートプレポリマー				芳香族ポリカーボネート		
	芳香族ジヒドロキシ化合物 (A)	(A) 2,2'-(1,4-phenylene)/2,2'-(1,3-phenylene) (B)	OH [*] 当量比	数平均分子量	Mn	η [*] 値	5 照射成形後の η [*] 値
19	<chem>Oc1ccc(Sc2ccc(O)cc2)cc1</chem>	10/90	10/90	3200	9800	3.3	3.7
20	<chem>Oc1ccc(S(=O)(=O)c2ccc(O)cc2)cc1</chem>	15/85	35/65	3600	10300	3.3	3.8
21	<chem>Cc1cc(C)c(O)c(C)c1C(=O)c2cc(C)c(O)c(C)c2</chem>	5/95	20/80	4200	11100	3.3	3.7
22	<chem>Cc1cc(C)c(O)c(C)c1Cc2cc(C)c(O)c(C)c2</chem>	30/70	35/65	3500	12000	3.4	3.8

*) OH^{*} モル比は、末端ヒドロキシル基/末端フェニルカーボネート基のモル比を表す。

【0084】

【発明の効果】 高真空下でのシール性に優れ、メンテナンスも容易な装置で、長期間安定に、リサイクル使用時に着色のない高品質の芳香族ポリカーボネートを高い重合速度で製造する事ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明で用いる重合器の一例を示す模式図である。

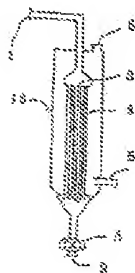
【図2】 本発明で用いる重合器の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

- * 1 原料供給口
- 2 循環ライン
- 20 3 多孔板
- 4 ガイド
- 5 ガス供給口
- 6 ベント口
- 7 循環ポンプ
- 8 排出ポンプ
- 9 排出口
- 10 重合器本体

*

【図1】



【図2】

